

М.В. СОЛТИС, О.И. ВОЛКОВ, Институт проблем материаловедения

ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ СЛОИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ РЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКАМИ МАГНИТОАКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В статті проведений аналіз впливу магнітної чутливості провідної добавки в резистивній матриці на основі Si_3N_4 на мікроструктуру та електрофізичні властивості композитних матеріалів. Зроблені висновки про залежність порогу перколяції та етапів формування нескінченного кластера від магнітної чутливості провідної добавки.

The analysis of influence of magnetic receptivity of conducting addition in a capacitance-resistance matrix on the basis of Si_3N_4 on a microstructure and electrophysics properties of composite materials and also threshold of percolation was conducted in the article.

Сегодня актуальным является создание высокоэффективных преобразователей электрической энергии в тепловую, способных работать в экстремальных условиях (высокая температура и удельная мощность) [1].

Однако материалы с однородной по составу структурой себя уже исчерпали. Новый уровень физических свойств может быть обеспечен за счет создания требуемой микроструктуры в бинарных композитах типа «диэлектрик-металл» [2].

Особенностью таких материалов является наличие порога протекания, вблизи которого в композитах наблюдается: положительный температурный коэффициент сопротивления, аномально высокий разогрев при протеканием через него электрического тока [3, 4].

В [5] было показано, что образцы одинаковые по составу полученные разными методами имеют разные характеристики. Причем в зависимости от проводящей добавки меняется эффективность метода горячего прессования (с использованием индукционного или прямого нагрева)

Было предположено, что в случае индукционного нагрева магнитное поле влияет на конечную структуру композита. Поэтому целью данной работы является установление эффекта влияния магнитного поля соленоида во время формирования микроструктуры на электрофизические свойства слоистых резистивных композитов на основе нитрида кремния при использовании проводящих магнитоактивных добавок.

Методика эксперимента.

В качестве исходных материалов для изготовления образцов использовались порошки бета нитрида кремния¹, оксида² и нитрида³ алюминия в соотношении, при котором формировался СИАЛОН состава 5,15 экв. % Al^{3+} и 7 экв. % O^{2-} и добавки магнитоактивных порошков: Fe (0 – 8,25 масс. %), $MoSi_2$ (0 – 25 об. %). Предполагалось, что в процессе синтеза будет протекать реакция $Fe + Si_3N_4 \rightarrow FeSi_x + N_2 \uparrow$ с преимущественным образованием силицида железа $FeSi_2$.

Смешивание шихты проводилось в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами в среде ацетона в течении 24 часов в режиме перекачивания шаров. Смешивание шихты с магнитоактивными добавками проводилось в планетарной мельнице с фарфоровыми шарами

После сушки порошки смешивались с глицерином и клеем КМЦ, прокатывались в ленты до толщины 1 мм. После этого шаблоном вырезались пластинки размером 14×14 мм, складывались в 6 слоев и подвергались горячему прессованию. При этом использовался индукционный метод нагрева пресс-формы [6].

Экспериментальные результаты.

Для более глубокого анализа влияния магнитных свойств, проводящей добавки на микроструктуру, сопротивление и порог перколяции, проведено сравнение концентрационных зависимостей полученных данных образцов, и композитов полученных нами ранее с добавками TaN, ZrC [2] (рис. 1).

Впервые была проведена корреляция между порогом перколяции композита и магнитной восприимчивостью его проводящей добавки (рис. 2). Из рисунка видно, что чем выше магнитная проницаемость, тем меньшая концентрация добавки нужна для образования порога протекания. Следовательно, можно предположить, что присутствие магнитного поля в процессе композита влияет на организацию его микроструктуры, и это влияние можно описать в рамках компьютерной модели формирования проводящего кластера в виде диффузионно-ограниченного фрактала.

Проведено цикл моделирований образования фрактальных структур для следующих случаев (рис. 3, рис. 4 и рис. 5): без магнитного поля, с магнитным полем, когда частицы отталкиваются от поля и втягиваются полем.

¹ Макеевка, ^{2,3} Николаевский глиноземный завод, Украина

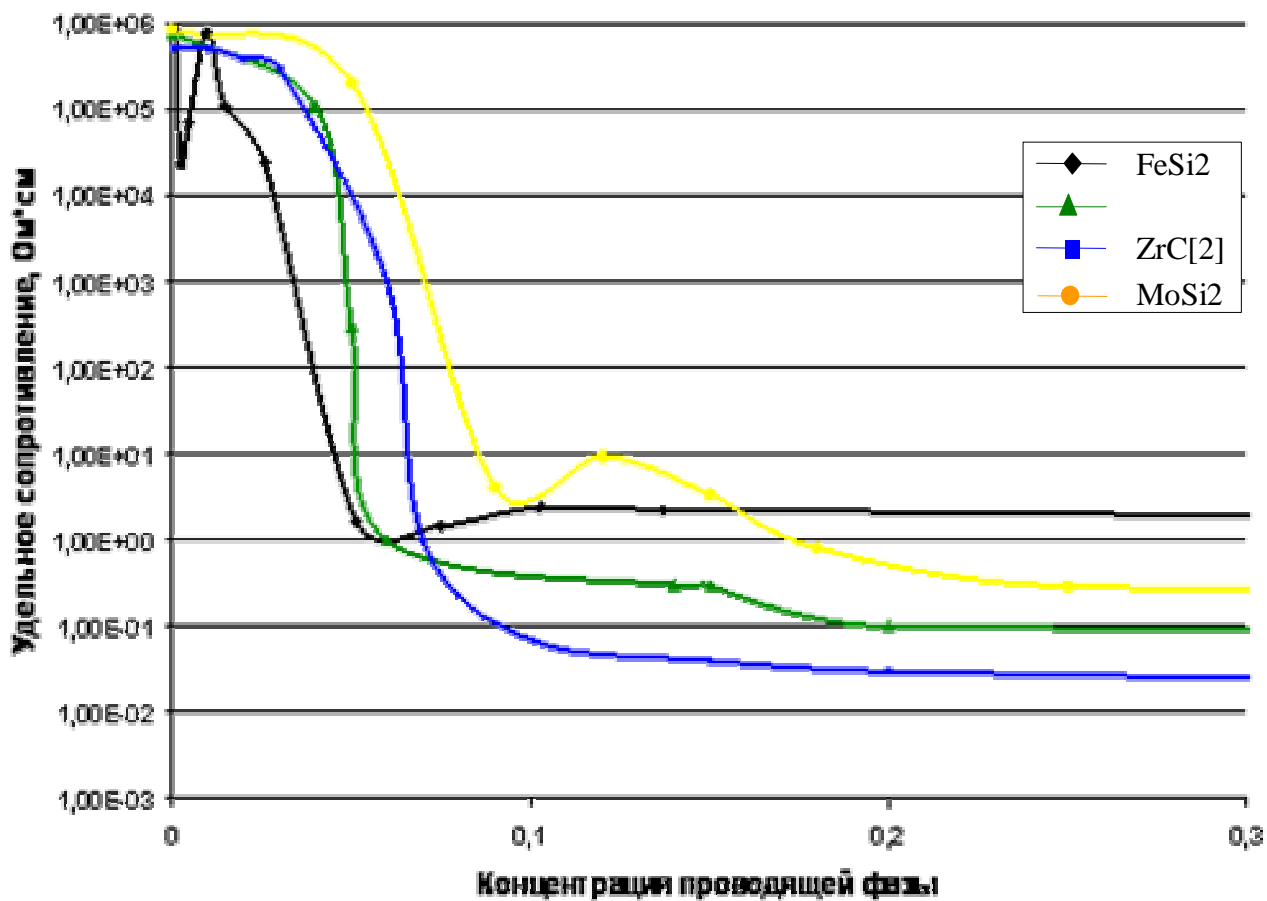


Рис. 1. Концентрационная зависимость сопротивления композитов

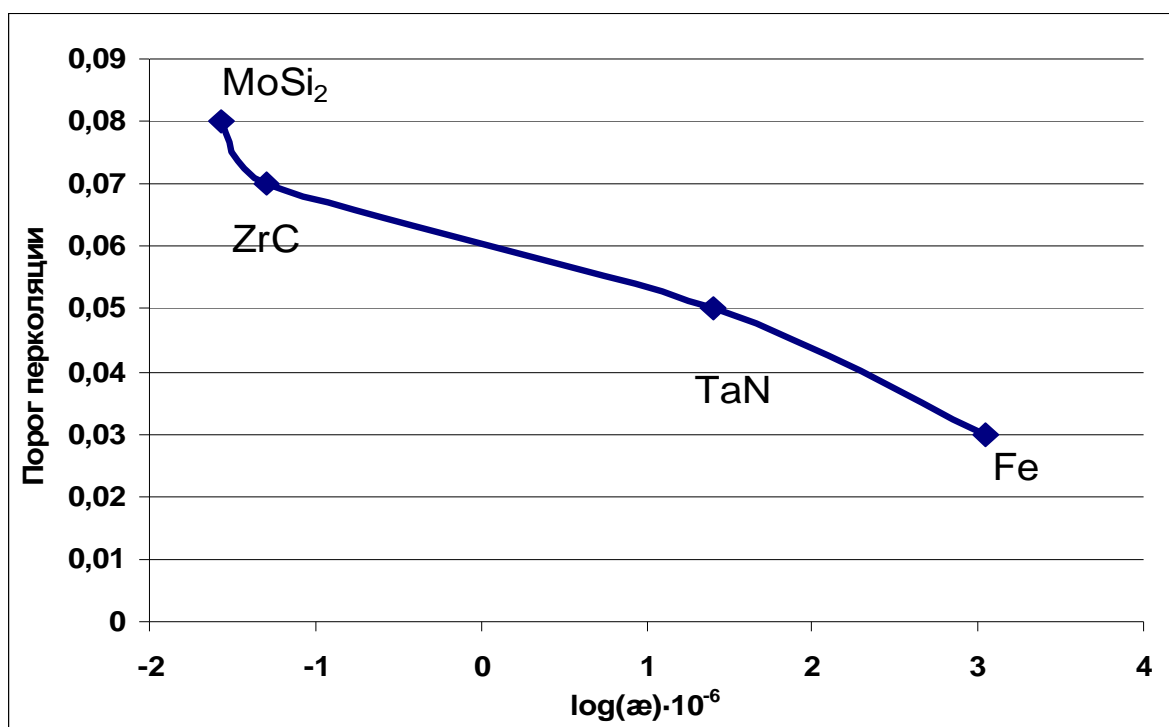


Рис. 2. Зависимость порога перколяции от магнитной восприимчивости проводящих добавок композитов

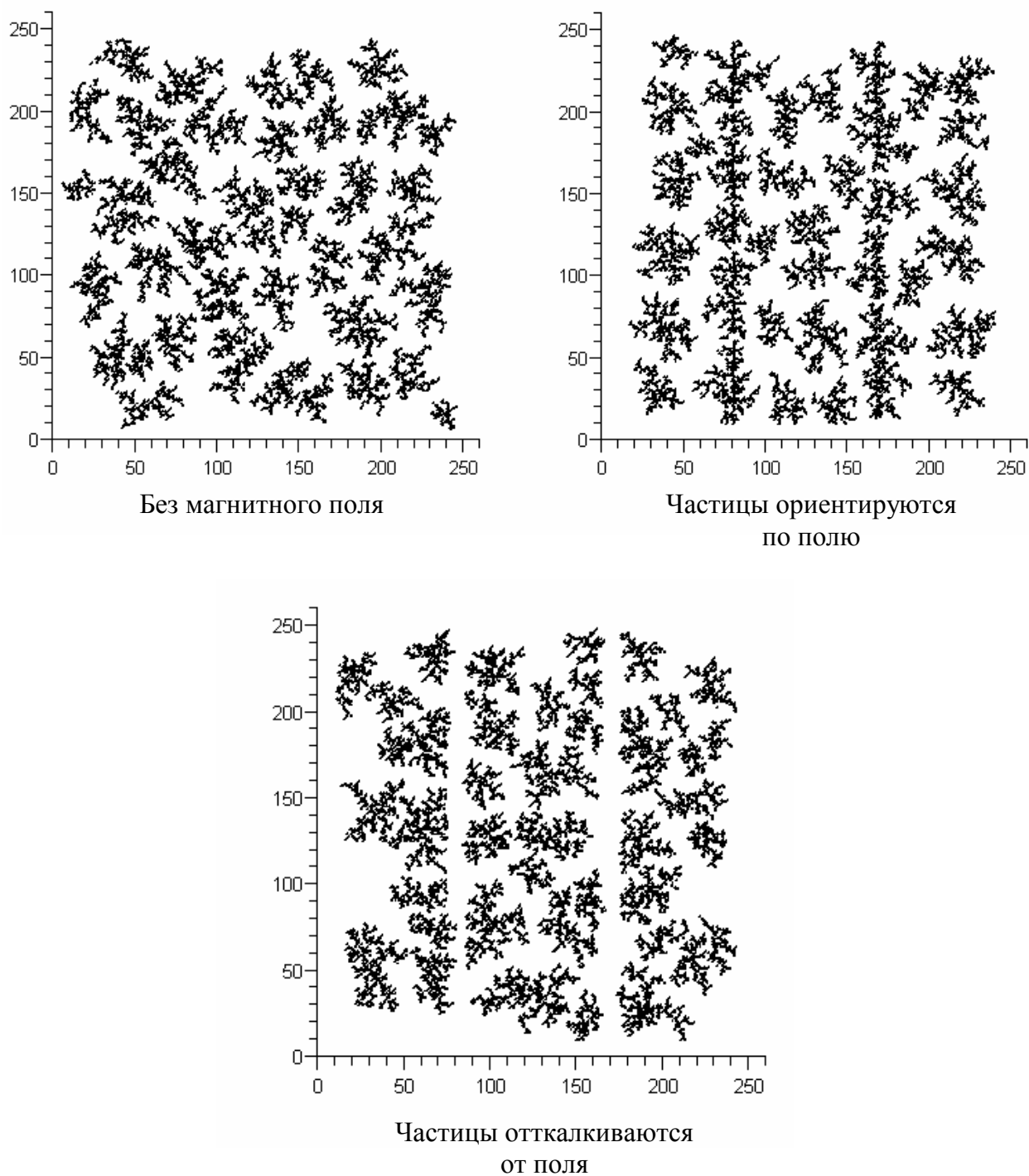


Рис. 3. Результат моделирования фрактальной структуры для 10000 частиц при 5000 перемещений

Моделирования фракталов проводились по двум переменным – количество частиц (5000, 7500, 10 000) и количество перемещений частиц (от 5 000 до 100 000).

В таблице 1 приведены этапы формирования проводящих фракталов. Как видно из таблицы 1 фракталы образуются в 4 стадии: образования множества мелких фракталов, укрупнение фракталов, образования одного фрактала, стабилизация фрактала. При использовании добавок, которые имеют высокую магнитную восприимчивость, фрактал формируется только в два этапа.

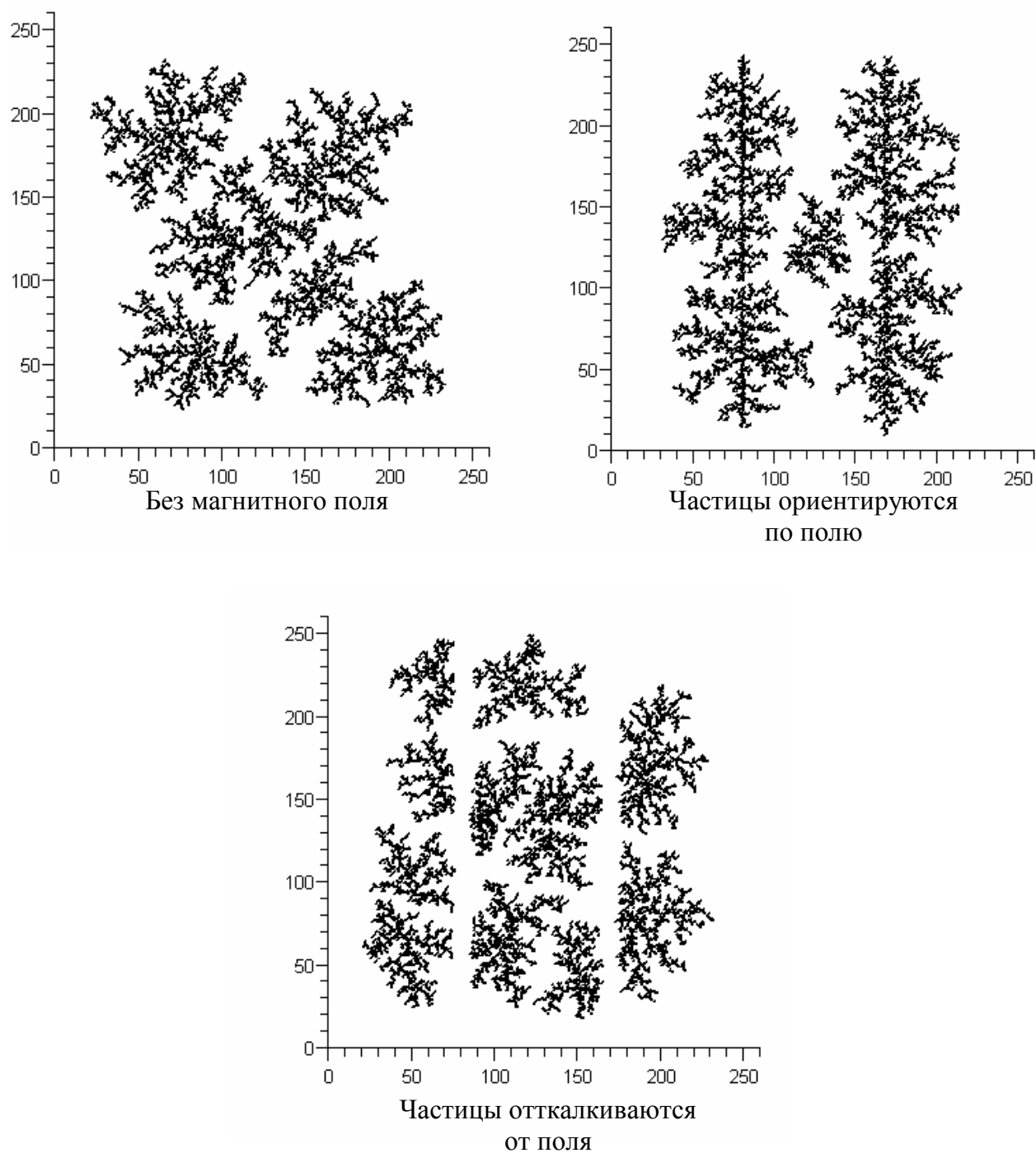


Рис. 4. Результат моделирования фрактальной структуры для 10000 частиц при 25000 перемещений

Установлено, что при использовании диамагнетиков или отсутствии поля, образуются только мелкие фракталы (5000 – 25000 перемечений), в случае с ферромагнетиками уже образуется бесконечный фрактал и второй этап для ферромагнетиков сразу приводит к стабилизации его формы.

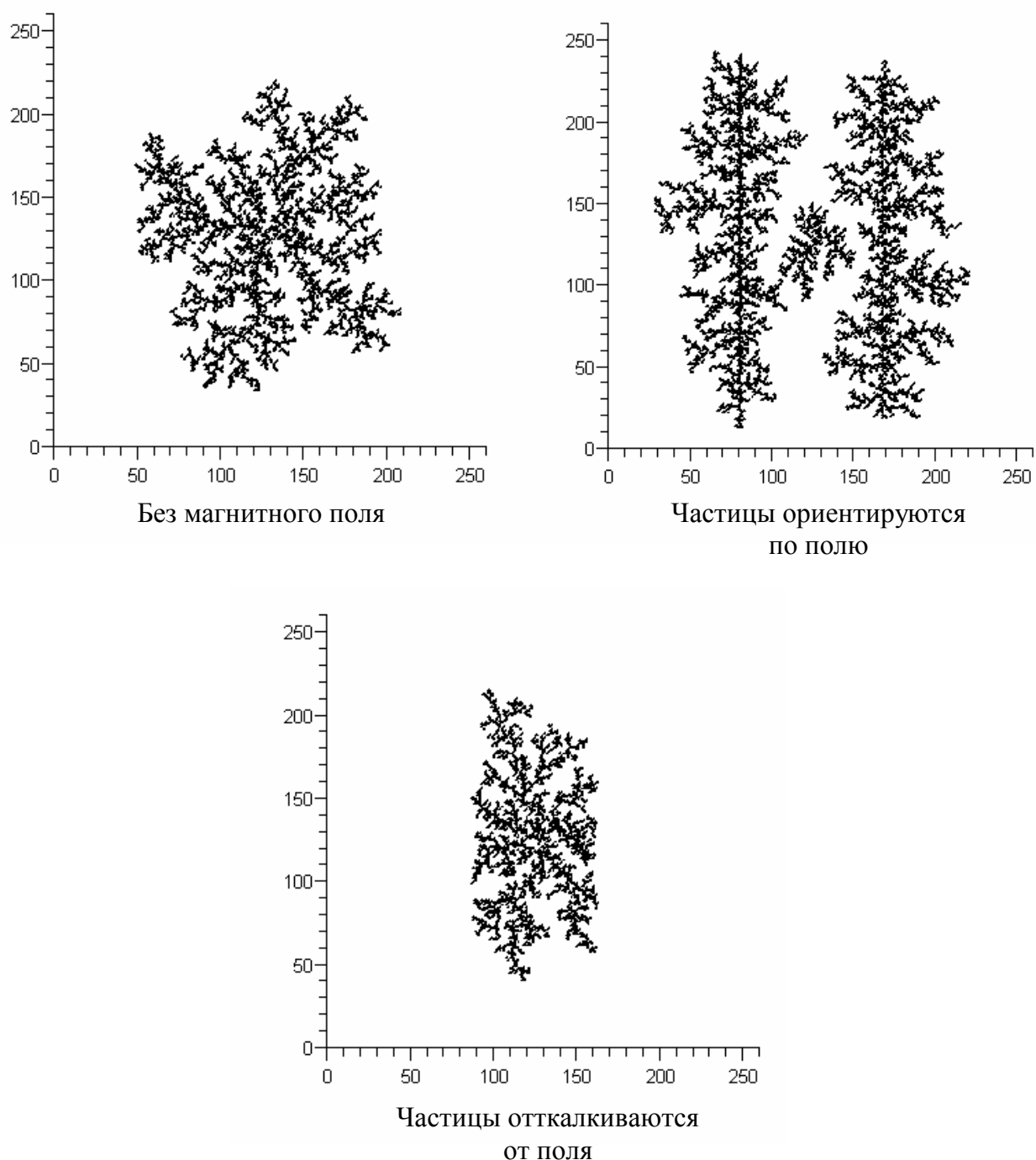


Рис. 5. Результат моделирования фрактальной структуры для 10000 частиц при 100000 перемещений

В таблице 1 приведены этапы формирования структуры фракталов.

Таблица

Этапы формирования структуры без магнитного и с магнитным полем

Этапы формирования	Без магнитного поля	С магнитным полем	
		Частицы ориентируются по полю	Частицы отталкиваются от поля
1 этап	5,000 – 30,000 перемещений: образуется множество мелких фракталов.	5,000 – 25,000 перемещений: экспоненциальное уменьшение частиц с образованием фракталов расположенных по силовым линиям магнитного поля.	5,000 – 25,000 перемещений: образуется множество мелких фракталов.
2 этап	30,000 – 45,000 перемещений: укрупнение фракталов и экспоненциальное уменьшение их количества.	25,000 – 100,000 перемещений: стабилизация образовавшихся фракталов.	25,000 – 40,000 перемещений: происходит укрупнение фракталов и экспоненциальное уменьшение их количества.
3 этап	45,000 – 60,000 перемещений: проходит геометрический фазовый переход, при котором образуется. только один фрактал.		40,000 – 55,000 перемещений: проходит геометрический фазовый переход, с образованием фрактала с вытянутой формы и расположенным между силовыми линиями магнитного поля.
4 этап	60,000 – 100,000 перемещений: стабилизация образовавшегося фрактала.		55,000 – 100,000 перемещений: стабилизация образовавшегося фрактала.

Таким образом, впервые проведена корреляция между порогом перколяции и магнитными свойствами проводящих добавок в композитах диэлектрик-металл при индукционном горячем прессовании.

Установлено, что при получении образцов методом индукционного горячего прессования порог перколяции при использовании разных проводя-

щих добавок наступает при различных концентрациях. При использовании Fe порог перколяции наиболее ранний, а далее концентрация добавки, нужная для наступления порога, растет с уменьшением магнитной восприимчивости: Fe – TaN – ZrC – MoSi₂.

Установлено, что при использовании ферромагнитных добавок бесконечный проводящий кластер образуется уже в то время, когда при использовании диамагнетика только образуется множество мелких кластеров.

Формирование вытянутых фракталов из ферро- парамагнитных частиц добавки приводит к уменьшению порога протекания тем сильнее, чем больше значения магнитной восприимчивости добавки.

Эволюция микроструктуры композита сопровождается изменением анизотропии сопротивления, что позволяет использовать этот параметр для неразрушающего мониторинга микроструктуры резистивного композита.

Список литературы: 1. *Петровский В.Я.* Структурные особенности и электрофизические свойства диэлектрических композиционных материалов на основе нитрида кремния. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К.: 1983. – С. 24 – 28. 2. *Петровский В.Я., Скороход В.В.* Физические принципы и технологические аспекты получения градиентных композитов на основе бескислородной керамики // Порошковая металлургия. – 1999. – № 3, 4. – С. 3 – 16. 3. *Petrovsky V.Ya., Rak Z.S.* Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄ – TaN composites. Part I: Densification and microstructure // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – № 21. – P. 219 – 235. 4. *Petrovsky V.Ya., Rak Z.S.* Densification, microstructure and properties of electroconductive Si₃N₄ – TaN composites. Part II: Electrical and mechanical properties // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – № 21. – P. 219 – 235. 5. *Петровский В.Я., Шупилова Л.А.* Диэлектрические характеристики спеченных нитридокремниевых материалов. // Порошковая металлургия. – 2000. 6. *Петровский В.Я., Здольник С.Н., Дерий А.И. и др.* Влияние режима горячего прессования на микроструктуру и физические свойства подложек // Порошковая металлургия. – 2008. 7. *Самсонов Г.В., Винницкий И.М.* Тугоплавкие соединения (справочник). – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

Поступила в редколлегию 11.09.08